

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-189739

(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

(51)Int.Cl.⁶

C09D 11/00

識別記号

FI

C09D 11/00

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平10-8427

(22)出願日 平成10年(1998)1月20日

(31)優先権主張番号 特願平9-289608

(32)優先日 平9(1997)10月22日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000103895

オリエント化学工業株式会社

大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

(72)発明者 長澤 俊之

大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリエ
ント化学工業株式会社研究所内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 水性顔料インキ組成物

(57)【要約】

【課題】 インクジェット記録に用いた場合に吐出安定性及び吐出応答性に優れ、そしてヘッドのオリフィスで目詰まりを起さず印字が行え、十分な印字濃度を示すインキであり、筆記具用水性インキにした場合も、細いペン先からスムーズに筆記でき、更に耐水性、耐光性が良好で、印字濃度が高く、筆記ムラのない鮮明で良好な色相の記録画像が得られる水性顔料インキ組成物を提供すること。

【解決手段】 少なくとも水性液媒体と着色顔料とを含有する水性顔料インキ組成物において、該着色顔料が、有彩色を示す有機顔料を次亜ハロゲン酸及び/またはその塩を用いて湿式酸化したものである水性顔料インキ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも水性液媒体と着色顔料とを含有する水性顔料インキ組成物において、該着色顔料が、有彩色を示す有機顔料を次亜ハロゲン酸及び／またはその塩を用いて湿式酸化したものである水性顔料インキ組成物。

【請求項2】 前記着色顔料の表面部に形成された（又は付与された）酸性基の少なくとも一部がアンモニウム塩、アミン塩、またはアルカリ金属塩となっている請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項3】 前記着色顔料の平均粒径が300nm以下である請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項4】 前記有彩色を示す有機顔料が、アゾ系有機顔料、ペリレン系有機顔料、キナクリドン系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料、及びジケトピロロピロール系顔料からなる群から選択されるものである請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項5】 前記着色顔料の含有量が水性顔料インキ組成物全量に対して、0.1～50重量%である請求項1記載の水性顔料インキ組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか記載の水性顔料インキ組成物を含むインクジェット記録用水性顔料インキ。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか記載の水性顔料インキ組成物を含む筆記具用水性顔料インキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は着色顔料を含有する水性顔料インキ組成物組成物に関し、特に着色顔料として酸化処理を施した有彩色を示す有機顔料を含有する水性顔料インキ組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来筆記具やインクジェットプリンター用の記録液において、着色剤として、染料を含有する水性インキが主に用いられてきた。特に、黒色以外の有彩色インキにおいては、筆記具やインクジェットプリンター等では相変わらず染料中心で使用されている。有彩色染料は、色相は鮮明で有り、高画質の印字を得られるが、記録画像の耐光性や耐水性が十分でない。近年に至り、記録画像に対する堅牢性の要望が強まり、顔料を用いた水性顔料インキ組成物が注目されている。

【0003】 一般に顔料は親水性を示さないため、単独では水に分散し難い。そのため分散剤の存在下で、各種分散機を使用し、水性媒体中に顔料を分散安定化させている。しかし前記のインキは顔料の分散安定性が十分でないため、汎用的な筆記具に用いることはできても、精度の高い経時安定性を要求される筆記具やインクジェット記録用インキとしては充分満足しうるものではない。

【0004】 このような有彩色を示す顔料を用いた水性顔料インキ組成物の試みとしては、顔料（有彩色顔

料）、バインダー及び液媒体に、球状樹脂粒子を含んだ拭き消し性筆記具用インキ組成物（特開昭63-145383号公報）；顔料、分散剤及び水性媒体よりなる非吸収性の被筆記材用の水性顔料インキ組成物（特開平5-51550号公報）；水と粒子径が5 μ m以下の有機顔料と水溶性結合樹脂とを含有させたインクジェット用インキ（特開平7-310038号公報）；水、顔料、アルカリ可溶型樹脂分散剤及び界面活性剤を含有させた水系顔料分散液及びその製造方法（特開平8-73787号公報）；水、顔料、カルボキシル基を有する高分子分散剤、アルカリ金属の水酸化物及び1つ以上水酸基を有するアルコールアミンとを含んであるインクジェット用インキ組成物（特開平8-253719号公報）等が例示される。

【0005】 一般に、インクジェット記録ヘッドの微細な先端から安定に液滴を発生させたり、水性ボールペンの細いペン先でスムーズに筆記するためには、インクジェット記録ヘッドのオリフィスやボールペンチップにおける乾燥による固化や有機顔料の凝集や沈降等を防止することが必要である。

【0006】 しかしながら、上述の水性顔料インキ組成物のように分散剤を使用する場合には、分散剤を形成する樹脂がオリフィス等に付着した後再溶解されないで、目詰まり及び液滴の不吐出等が生じ得る。また、分散剤を含む水性顔料インキ組成物は粘調なので、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際にノズル先端までの経路で抵抗をおこし、吐出が不安定になりスムーズな記録が困難となる。更に、水性顔料インキ組成物では、吐出安定性を確保するために顔料濃度を充分高めることができず、水性染料インキに比べて印字濃度が不十分であるという欠点を有する。

【0007】 本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、インクジェット記録に用いた場合に吐出安定性及び吐出応答性に優れ、そしてヘッドのオリフィスで目詰まりを起さず印字が行え、充分な印字濃度を示すインキであり、筆記具用水性インキにした場合も、細いペン先からスムーズに筆記でき、更に耐水性、耐光性が良好で、印字濃度が高く、筆記ムラのない鮮明で良好な色相の記録画像が得られる水性顔料インキ組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、少なくとも水性液媒体と着色顔料とを含有する水性顔料インキ組成物において、該着色顔料が、有彩色を示す有機顔料を次亜ハロゲン酸及び／またはその塩を用いて湿式酸化したものである水性顔料インキ組成物を提供するものであり、そのことによって上記目的が達成される。

【0009】 すなわち、本発明の水性液媒体と有彩色を示す有機顔料とを含有する水性顔料インキ組成物においては、酸化処理された有彩色を示す有機顔料は、(a)有

彩色を示す有機顔料を水中に微分散する工程と、(b)酸化剤(例えば、次亜ハロゲン酸及び/またはその塩)を用いて酸化する工程と、(c)前記工程(a)及び(b)の後、精製及び濃縮し、顔料濃度10~30重量%の水分散体を得る工程とを包含する方法により製造するものである。

【0010】上記工程(a)及び(b)の後、有彩色を示す有機顔料粒子の表面に形成された(又は付与された)酸性基の一部を塩基性化合物で中和する工程とを更に包含する方法により製造してもよい。

【0011】本発明の発明者は、次亜ハロゲン酸及び/またはその塩を用いて酸化された有彩色を示す有機顔料はカルボキシル基や水酸基が増加することにより、顔料個体表面に表面活性水素を有する基を付与された有機顔料の分散性(一部溶解性)が向上し、水性顔料インキ組成物を調製することにより、インキの粘度が適度調整され、吐出安定性及び吐出応答性に優れ、長期保存時の経時安定性が良好で、目詰まりが生じないことを見出し、本発明の水性インキ組成物を完成した。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いる着色顔料は高い表面活性水素含有量を示し、活性水素を有する水酸基やカルボキシル基を顔料粒子の表面(部)に多く有するため、顔料自体の親水性が飛躍的に向上している(表面活性水素とは酸化処理により有彩色を示す有機顔料粒子の表面に付与した置換基末端の水素原子を意味する。)。また、上記着色顔料は酸化処理前の有彩色を示す有機顔料に比較して明らかに、カルボキシル基や水酸基等の酸素含有官能基が増加することにより、酸素含有量は増加している。

【0013】更に、本発明の着色顔料は酸化処理を施すことにより、カルボキシル基や水酸基等水溶性基が増加し、表面はあたかも酸性染料のごとき化学的性質をもつことによって水分散性が良好になり、その上、内部は酸化処理前の有彩色を示す有機顔料の特性を残して、耐光性や耐熱性が従来の有彩色を示す有機顔料と同等の特性である。

【0014】本発明の酸化しうる有彩色を示す有機顔料は、イエロー、オレンジ、レッド、ブラウン、グリーン、ブルー、バイオレット等の有彩色を示し、有機顔料の構造には特に限定がなく、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、ナフトールアゾ系顔料、アゾレーキ系顔料、アゾメチン系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アントラピリジン系顔料、アンサンスロン系顔料、イソインドリノン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、キノリン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、トリフェニールメタン系顔料等の有機顔料が使

用する事が出来る。好ましくフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、ペリレン系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料が挙げられる。

【0015】本発明の酸化しうる有彩色を示す有機顔料を各色別に下記に例示する。

【0016】(1)黄色系有機顔料では、不溶性型アゾ系有機顔料として、ハンザエロー類としてはC. I. Pigment Yellow 1、同2、同3、同4、同5、同6、同10、同65等；ベンジジンエロー類としてはC. I. Pigment Yellow 12、同13、同14、同15、同17等が挙げられる。

【0017】イソインドリノン系有機顔料としては、C. I. Pigment Yellow 109、同110、同137等が挙げられる。

【0018】ベンズイミダゾロン系有機顔料としては、C. I. Pigment Yellow 120、同154等が挙げられる。

【0019】アントラキノン系有機顔料としては、C. I. Pigment Yellow 23、同24、同99、同123、同147等が挙げられる。

【0020】縮合アゾ系有機顔料としては、C. I. Pigment Yellow 93、同95、同128等が挙げられる。

【0021】不溶性型アゾメチン系有機顔料としては、C. I. Pigment Yellow 101、同129等が挙げられる。キノフタロン系有機顔料としては、C. I. Pigment Yellow 138等が挙げられる。

【0022】キノリン系有機顔料としては、C. I. Pigment Yellow 140等が挙げられる。

【0023】(2)橙色系有機顔料では、不溶性型アゾ系有機顔料としては、C. I. Pigment Orange 1、同2、同3、同5、同6、同13、同14、同15、同16、同17、同18、同19、同22、同24、同32、同33、同34、同36、同38、同44、同46、同50、同54、同55、同56、同57、同58、同62、同63等が挙げられる。アントラキノン系有機顔料としては、C. I. Pigment Orange 40、同43等が挙げられる。キナクリドン系有機顔料としては、C. I. Pigment Orange 47等が挙げられる。

【0024】イソインドリノン系有機顔料としては、C. I. Pigment Orange 42、同61等が挙げられる。

【0025】ベンズイミダゾロン系有機顔料としては、C. I. Pigment Orange 60等が挙げられる。

【0026】(3)赤色系有機顔料では、不溶性型アゾ系有機顔料としては、C. I. Pigment Red 2、同3、同4、同5、同6、同7、同8、同9、同1

0、同11、同12、同13、同14、同15、同16、同17、同18、同19、同21、同22、同23、同30、同31、同32、同37、同38、同39、同112、同114、同146、同150、同170、同176、同185、同187、同208等が挙げられる。

【0027】アントラキノン系有機顔料としては、C. I. Pigment Red 83、同84、同85、同89等が挙げられる。

【0028】ペリレン系有機顔料としては、C. I. Pigment Red 123、同149、同178、同179、同190等が挙げられる。

【0029】キナクリドン系有機顔料としては、C. I. Pigment Red 122、同192、同194、同195、同202等が挙げられる。

【0030】不溶性型アゾメチン系有機顔料としては、C. I. Pigment Red 205等が挙げられる。

【0031】(4) 紫色系有機顔料では、不溶性型アゾ系有機顔料としては、C. I. Pigment Violet 8、同17、同25、同32、同41、同50等が挙げられる。

【0032】キナクリドン系有機顔料としては、C. I. Pigment Violet 19、同30等が挙げられる。

【0033】ジオキサジン系有機顔料としては、C. I. Pigment Violet 23、同34、同35、同37、同42等が挙げられる。

【0034】トリフェニルメタン系有機顔料としては、C. I. Pigment Violet 3、同4、同28等が挙げられる。

【0035】アントラキノン系有機顔料としては、C. I. Pigment Violet 5、同6、同7、同8、同12、同26、同31、同33等が挙げられる。

【0036】ペリレン系有機顔料としては、C. I. Pigment Violet 45等が挙げられる。

【0037】(5) 青色系有機顔料では、不溶性型アゾ系有機顔料としては、C. I. Pigment Blue 25、同26、同27、同32、同41、同50等が挙げられる。

【0038】フタロシアニン系有機顔料としては、C. I. Pigment Blue 15、同16、同17、同68、同70等が挙げられる。

【0039】インダンスレン系有機顔料としては、C. I. Pigment Blue 60、同64、C. I. Vat Blue 4、同6等が挙げられる。

【0040】トリアリルメタン系有機顔料としては、C. I. Pigment Blue 12、同18、同19、同28、同53、同56、同57、同67等が挙げられる。

【0041】トリフェニルメタン系有機顔料としては、C. I. Pigment Blue 1、同2、同3、同9、同10、同11、同14、同24、同59、同61、同62等が挙げられる。

【0042】アントラキノン系有機顔料としては、C. I. Pigment Blue 21、同22、同52、同64、同65等が挙げられる。

【0043】(6) 緑色系有機顔料では、フタロシアニン系有機顔料としては、C. I. Pigment Green 7、同13、同25、同36、同37等が挙げられる。

【0044】アントラキノン系有機顔料としては、C. I. Pigment Green 47等が挙げられる。

【0045】トリフェニルメタン系有機顔料としては、C. I. Pigment Green 1、同2、同4、同49等が挙げられる。

【0046】(7) 茶色系有機顔料では、不溶性型アゾ系有機顔料としては、C. I. Pigment Brown 1、同2、同3、同5、同23、同25、同32、同36等が挙げられる。

【0047】ペリレン系有機顔料としては、C. I. Pigment Brown 26等が挙げられる。

【0048】アントラキノン系有機顔料としては、C. I. Pigment Brown 28、同30等が挙げられる。

【0049】本発明では次亜ハロゲン酸塩またはその塩を用いて有彩色を示す有機顔料を湿式酸化を行うことにより、一般の酸化方法（例えば空気接触による酸化法、窒素酸化物、オゾンとの反応による気相酸化法、炭酸ガス等酸化物を用いた低温プラズマ酸化法、硝酸、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、過酸化水素、オゾン水溶液等の酸化剤を用いる液相酸化法等の酸化方法）より、多くのカルボキシル基又は水酸基を増加させ、もっとも効果的に高い表面活性水素含有量を付与できる。次亜ハロゲン酸塩としては具体的には次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウムが挙げられ、次亜塩素酸ナトリウムが反応性の点から特に好ましい。

【0050】有彩色を示す有機顔料の酸化は、一般に、前述の有機顔料の重量に対して有効ハロゲン濃度で10～30%の次亜ハロゲン酸塩（例えば次亜塩素酸ナトリウム）とを適量の水中に仕込み、3時間以上、好ましくは約5～15時間、室温で反応しうるが、酸化時間及び酸化度を考慮して、適宜反応温度を調節できる。一般に、有彩色を示す有機顔料の重量を基準にして、次亜ハロゲン酸塩の量は100%換算で5～300重量%である。

【0051】酸化前の原料に用いる有彩色を示す有機顔料は、微細に分散、すなわち、微分散された状態で酸化処理されることが好ましい。すなわち酸化処理の前にミル媒体及び粉碎装置を用いて微分散する。または次亜ハ

ロゲン酸塩等の水溶液中で酸化処理と共に攪拌もしくは粉砕することにより微分散を行っても良い。

【0052】微分散は、有機顔料の粒子が平均粒径300nm以下、好ましくは150nm以下、100nm以下、更に好ましくは一次粒子となるまで行う。顔料の微分散は一般に縦型サンドミル、横型サンドミル、ボールミル、ローミル、その他、どのような分散機でもよく、顔料の状態や酸化工程を考慮して使用すればよい。

【0053】次いで生成物を濾過し、副生塩をイオン交換水で洗浄することにより除去する。更に必要に応じて、逆浸透膜や限外濾過膜のような微細な孔径を有する分離膜を用いて脱塩精製してもよい。塩酸等の鉱酸で酸性化した後、適量のアンモニア水等の塩基性化合物で中和して、再度精製後、濃縮しても良い。逆浸透膜や限外濾過膜のような、微細な孔径を有する分離膜を用いて精製及び濃縮する。得られた顔料分散液をそのまま水性顔料インキ組成物として用いるが、その際には、有機顔料の濃度を1~20重量%とするのが好ましい。

【0054】濃縮された顔料分散液を更に乾燥して粉末状顔料としてよく、または、更に濃縮して顔料濃度50重量%程度の顔料ペーストとしてもよい。その後これらを水性媒体に分散して適当な濃度に調節することによって本発明の水性顔料インキ組成物が得られる。顔料または顔料組成物を水溶性樹脂の分散液または溶液に分散させるには、ディゾルバー、ハイスピードミキサー、ホモミキサー、サンドミル、アトライター等の分散機を使用することが好ましい。

【0055】本発明の水性顔料インキ組成物は十分に脱塩精製されているため筆記具及びインクジェットプリンター等の腐食は生じない。更に、有機顔料の表面のカルボキシル基の大半もしくは一部が、酸化剤として用いる次亜ハロゲン酸塩由来のアルカリ金属塩となっているので、特にpHを調節する必要はない。しかしながら、本発明の水性顔料インキ組成物に長期間にわたる良好な分散安定性を付与するためには通常の水溶性染料インキと同様に、微酸性~アルカリ性(pH8~10)にpHを調節するのが好ましい。または、膜処理前または、処理中に塩酸等の酸により液pHを酸性に調整して膜処理を終わらすことによりカルボン酸にしておき、インキ化の際にアンモニアやアミンでpHや安定性を調整することも可能である。

【0056】本発明の水性顔料インキ組成物組成物に使用し得る塩基性化合物としては、アンモニア水、炭素数1~3のアルキル基で置換された水溶性脂肪族アミン（例えば、メチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン）；炭素数1~3のアルカノール基で置換されたアルカノールアミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン）；炭素数1~3のアルキル基及び炭素数1~3のアルカノール基で置換されたアルキルアルカノールアミ

ン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムのようなアルカリ金属の水酸化物、塩基性溶剤等が挙げられる。その他4級アンモニウムを添加する事も出来る。

【0057】本発明の有彩色を示す有機顔料は、一般には水性顔料インキ組成物全量に対して、0.1~50重量%、好ましくは1~30重量%の範囲で含有されることが望ましい。顔料の含有量が1重量%未満では印字または筆記濃度が不十分となり、30重量%を越えると顔料が凝集し易くなり長期保存中に沈澱が発生したり、吐出安定性が悪くなるからである。

【0058】本発明の水性顔料インキ組成物における顔料の平均粒径は300nm以下、特に150nm以下、更に100nm以下であることが好ましい。顔料の平均粒径が300nmを上回ると顔料の沈降が起こり易くなるからである。

【0059】本発明の水性インキ組成物で用いる水性液媒体は水を主成分とするが、水と相溶性のある有機溶媒も含みうる。（水、水混和性有機溶媒またはこれらの混合物を本明細書では、水性液媒体と称する。）好適に用いる水と相溶性を有する有機溶剤としては、アルコール類、多価アルコール類、セロソルブ類、カルビトール類等が挙げられる。

【0060】水混和性有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール及びイソブチルアルコールのような炭素数1~4のアルキルアルコール；アセトン及びジアセトンアルコールのようなケトンまたはケトンアルコール；テトラヒドロフラン(THF)及びジオキサンのようなエーテル；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールのようなアルキレングリコール；ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールのようなポリアルキレングリコール；エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びトリエチレングリコールモノエチルエーテルのような多価アルコールの低級アルキルエーテル；ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような低級アルキルエーテルアセテート；グリセリン；及び2-メチルピロリドン及びN-メチル-2-ピロリドンのようなピロリドン等が挙げられる。これらの有機溶媒の使用量は特に限定されないが、一般には3~50重量%の範囲である。

【0061】更に、本発明の水性顔料インキ組成物には、本発明の所期の目的を達成し、その効果を奏し得る範囲内において、添加剤として水性インキに用いられる公知の素材を必要に応じて、適宜選択して適量使用することもできる。このような添加剤としては、例えば分散剤（界面活性剤）、沈降防止助剤、表面張力調整剤、湿

潤剤、粘度調整剤、pH調整剤、遅乾性付与剤、防腐剤、防黴剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0062】上記分散剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性系の何れの分散剤も使用し得る。

【0063】具体的にはアニオン系分散剤としては、脂肪塩酸、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル等を例示できる。

【0064】ノニオン系分散剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等の非イオン性活性剤が例示できる。

【0065】カチオン系分散剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリニウム塩等を例示できる。

【0066】両イオン系分散剤としては、アルキルベタイン、アルキルアミンオキサイド、ホスファジルコリン等が例示できる。

【0067】本発明の水溶性顔料インキ組成物には印字物または筆記文字に光沢等を与えるため、またはインキに適度な定着性を与えるために、必要に応じて水溶性樹脂(例えば、ビニルピロリドンの低縮合物、水溶性アルキッド樹脂または水溶性アクリル樹脂)、アルコール可溶性樹脂(例えば、フェノール樹脂、アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂またはケトン樹脂)を添加することもできる。

【0068】印字画像の耐水性を考慮すると、上記の樹脂がアンモニウム塩となっていることが好ましい。水溶性またはアルコール可溶性樹脂は、水性顔料インキ組成物の吐出安定性等の観点より重量比で、有機顔料の1~1/10以下とするのが好ましい。

【0069】

【発明の効果】本発明によれば、着色剤として一般に市販されている有機顔料は親油性が強く水に分散する場合、分散樹脂や分散剤を必要とする。それに比べて酸化した有機顔料は、水分散性に優れた有機顔料が提供される。この有機顔料では表面の極性基(例えば、フェノー

ル性水酸基やカルボキシル基)の量が増加しており、同時に表面がイオンの活性化されている。従って、本発明の記録液は、特に顔料分散樹脂や界面活性剤等を加えなくても、或いは機械的な分散処理をしなくても長期間の分散安定性に優れ、有機顔料がインキ貯蔵部で沈降することはない。

【0070】また、本発明の水溶性顔料インキ組成物は、インクジェット方式による記録用インキや水性ボールペン等の筆記用インキとして使用した場合も、記録・筆記特性が良好で高速度印字ができ、また、速記した場合も文字がかすれることはない。

【0071】更に、紙面に記録された文字や図形の堅牢性(耐光性や耐水性)に優れ、再度水に浸漬しても顔料が流れ出すことなく耐水性があり、日光に暴露しても染料インキのように変退色することがなく耐光性にすぐれる。本発明に用いる有機顔料は水性インキ中に高濃度で含有させるので、印字物の濃度に優れ、水溶性染料と同等もしくはそれ以上の光学濃度を提供できる。

【0072】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は勿論これらに限定されるものではない。なお、以下の記述においては、「重量部」を「部」と略す。

【0073】実施例1

顔料分散液の調製

市販の有機赤色顔料シンカシャレッドB RT-790 D (C. I. Pigment Violet 19: CIBA-GEIGY社製の商品名) 300gを水1000mlに良く混合した後、横型サンドミルで5時間分散した。この分散液に次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度12%) 450gを滴下して、50~60℃で15時間攪拌した。得られたスラリーを濾紙No. 2 (東洋アドバンテック社製)で濾過し、顔料粒子が洩れるまで水洗した。この顔料ウェットケーキを水3000mlに再分散し、逆浸透膜を用いて濾液の電導度が70μSまで脱塩した。更に、アンモニア水でpH=9.5に調節した顔料分散液を、顔料濃度10重量%に濃縮した。得られた顔料分散液は安定な分散性を示した。

【0074】実施例2

水性顔料インキ組成物の調製

実施例1で得られた顔料分散液50gに、エタノール5gと2-メチルピロリドン5gを加え、更に水を加えて全量を100gとすることにより水性顔料インキ組成物を得た。このインキの粘度は2cps/25℃以下であり、顔料の平均粒径は150nmであった。なお、平均粒径は、レーザー光拡散方式粒度分布測定機(大塚電子社製、商品名: LPA3000/3100)を用いて測定した。

【0075】次に、上記のインキをインクジェット記録装置(商品名: HG5130 エプソン社製)にセット

し印字したところ、インキの吐出は安定しており、速やかに印字され、印字物は、乾燥後水に浸漬しても顔料が流れることはなく、耐水性は良好であった。また、用いたノズルは一般的な水性染料インキ用であるがインキが固化することなく、数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。また、このインキを50℃で1ヵ月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変わらず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定しており、スムーズに印字できた。マクベス濃度計TR-927(コルモーゲン社製)でベタ印字部の光学濃度を測定したところ1.34であり、十分に満足できるものであった。

【0076】比較例1

(a) 顔料分散液の調製

市販の有機赤色顔料シンカシャレッドB RT-790D(C. I. Pigment Violet 19: CIBA-GEIGY社製の商品名)300gを水1000mlに良く混合した後、横型サンドミルで5時間分散した。

(b) 水性顔料インキ組成物の調製

(a)で得られた分散液25gに、エタノール5gと2-メチルピロリドン5gを加え、更に水を加えて全量を100gとすることにより水性顔料インキ組成物を得た。このインキの粘度は15cps/25℃以下であり、顔料の平均粒径は270nmであった。

【0078】実施例3

顔料分散液の調製

市販の青色顔料シアニンプルーBNRS(C. I. Pigment Blue 15: 東洋インキ社製の商品名)300gを水1000mlに良く混合した後、横型サンドミルで2時間分散した。この分散液に次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度12%)1000gを滴下して、10~20℃で12時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No.2で濾過し、顔料粒子が洩れるまで水洗した。この顔料ウェットケーキを水3000mlに再分散し、逆浸透膜を用いて濾液の電導度が70μSまで脱塩した。更に、この顔料分散液を顔料濃度10重量%に濃縮した。得られた顔料分散液は安定な分散性を示した。

【0079】実施例4

水性顔料インキ組成物の調製

実施例3で得られた顔料分散液50gに、エタノール5gと2-メチルピロリドン5gを加え、更に水を加えて全量を100gにすることによって水性顔料インキ組成物を得た。このインキの粘度は1.8cps/25℃以下であり、平均粒径は100nmであった。次に、このインキを実施例2と同様にインキジェット記録装置にセットし印字したところ、インキの吐出は安定で速やかに印字され、印字物は、乾燥後水に浸漬しても顔料が流れることはなく、耐水性は良好であった。また、用いたノズルは、一般的な水性染料インキ用であるが、インキが

固化することなく、数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。また、このインキを50℃で1ヵ月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変わらず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定しており、スムーズに印字できた。

【0080】比較例2

(a) 顔料濃厚分散液の調製

市販の青色顔料シアニンプルーBNRS(C. I. Pigment Blue 15: 東洋インキ社製の商品名)300gを水1000mlに良く混合した後、横型サンドミルで2時間分散した。

(b) 水性顔料インキ組成物の調製

(a)で得られた顔料分散液25gにエタノール5gと2-メチルピロリドン5gを加え、水で全量100gとして水性顔料インキ組成物を得た。粘度10cps/25℃で分散安定性は良好であった。このインキをインキジェット記録装置にセットし印字したところ、インキは全く吐出しなかった。

【0082】比較例3

(a) 顔料濃厚分散液の調製

市販の青色顔料シアニンプルーBNRS(C. I. Pigment Blue 15: 東洋インキ社製の商品名)300gとジョンクリル62(スチレンアクリル樹脂水溶液: ジョンソンポリマー社製の商品名)300gと水1000mlに良く混合した後、横型サンドミルで10時間分散した。平均粒径は100nmであった。

(b) 水性顔料インキ組成物の調製

(a)で得られた顔料分散液20gにエタノール5g、2-メチルピロリドン5g及び水70gを加え水性顔料インキ組成物を得た。このインキをインキジェット記録装置にセットして印字したところ、最初はわずかに印字出来たが、次第に濃度が薄くなりついには印字できなくなった。

【0084】実施例5

水性顔料インキ組成物の調製

次亜塩素酸ナトリウムを用いて湿式酸化された酸化カーボンブラック20%水溶液30gと実施例3で得られた顔料分散液10gに、エタノール5g、2-メチルピロリドン5g及びトリエタノールアミン1gを加え、更に水を加えて全量を100部にすることによって水性顔料インキ組成物を得た。このインキの粘度は2.0cps/25℃以下であり、平均粒径は60nmであった。

【0085】次に、このインキを実施例1と同様にインキジェット記録装置にセットし印字したところ、インキの吐出は安定で速やかに印字され、印字物は、青味黒の鮮やかな色をしており、乾燥後水に浸漬しても顔料が流れることはなく、耐水性は良好であった。また、用いたノズルは、一般的な水性染料インキ用であるが、インキが固化することなく、数時間後の印字テストにおいても吐出不良はなかった。また、このインキを50℃で1ヵ

月保存しても沈降物は発生せず、平均粒径、粘度も変わらず、再度印字テストをしてもインキの吐出は安定してお

り、スムーズに印字できた。